⑩ 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭59—93448

6 Int. Cl.3	識別記号	厅内整理番号	砂公開 昭和59年(1984)5月29日
G 03 C 5/00	•	7267—2H	·
G 02 B 1/10		8106—2H	発明の数 2
G 03 C 1/80		7267—2H	審査請求 未請求
G 03 F 7/00		7124—2H	
#H 01 L 21/30		6603—5 F	(全10頁)

匈反射防止コーテイング

②特 願 昭58-179499

@出 願 昭58(1983)9月29日

優先権主張 **②1982年9月30日③米国(US)**

3)431798

⑫発 明 者 ジョン・ダブリユー・アーノル

アメリカ合衆国ミズーリ州(65

401) ローラ・フオーラムドラ

イブ1811

⑩発 明 者 テリー・エル・ブリユーワー

アメリカ合衆国ミズーリ州 (65 401) ローラ・ルート 2 ポツク ス495

①出願人プリューワー・サイエンス・イ

ンコーポレイテツド

アメリカ合衆国ミズーリ州(65

401) ローラ・ノースワイ・ル

ーラルルート5

個代 理 人 弁理士 山下白

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 反射防止コーティング

2 特許請求の範囲

なそして露光光線の彼長において反射光の定常波(etanding wave)効果を実質的に除去して だ材中にきれいなシャープに定義されたエッチングされた構造を生成させるに有効な染料とペピクルとの組合せを含有しているものであることを特徴とする、光石版印刷によって 集段回路エレメントを製造する方法。

- 2) 反射防止コーティングが湿式エッチング性である前配特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 反射防止コーテイングが免式エッチング性 である、前配特許請求の範囲第1項記載の方 法。
- 4) 反射防止コーテイングがクルクミンおよび その誘導体およびその均等物、ピクシンおよ びその誘導体および均等物、クマリン誘導体 および均等物、および相当する有機ハロゲン 化、ヒドロキシル化およびカルポキシル化染

- 1 -

料およびそれらの組合せよりなる群の 1 様またはそれ以上である染料を含有している。前 記等許請求の範囲第 1 項記載の方法。

- 6) 前記特許請求の範囲第1項記載の方法により製造された集積回路エレメント。
- 7) 条種回路エレメントに適用しそしてホトレジストでコーティングした場合に固く結合し
- 9) 染料がクルクミンおよびその誘導体および その均等物、ピクシンおよびその誘導体およ び均等物、クマリン誘導体および均等物およ び相当する有機ハロゲン化、ヒドロキシル化 およびカルポ中シル化染料およびそれらの組 合せよりなる群の1種またはそれ以上である 前配際許勝來の範囲第7項配職の反射防止コ

ーティング。

10) ベヒクルが容易に可否性のポリアミン酸重合体をよび共産合体をよび均等な重合体。水溶性な合体をよび共産合体、二酸化微性の重合体をよび共産合体、ハロゲン化重合体をよび共産合体、ポリアセタールをよびアセタール共産合体をよびαー置換重合体、をよび和当するプラズマ分解性重合体をよびそれらの組合せ物よりなる神の1種またはそれ以上である前配等許請求の範囲第7項記載の反射防

た均一なコーテイングを生成させるに有効な、 そしてホトレジストに像形にかせるに充分な 放して光になって、 放けれたの光で、 を発をでするで、 を発するに、 をはないないが、 ないに、

8) 啓媒が低器面(界面)エネルギーを有する
アルコール、芳香族炭化水絮、ケトンおよび
エステル密媒およびその組合せよりなる群の
1 弾またはそれ以上である、前記特許謝求の
範囲第7項記載の反射防止コーティング物質。

_ 4 -

止コーテイング。

る発明の詳細な説明

本発明は反射防止コーティング、特に光石版 印刷法によつて集積回路成分を生成させるに有 用な反射防止コーティングに関する。

を製造することはできない。

この人為的欠陥を除外せたは減少させること

第1図は像形成可能な反射防止コーテイング を使用する集積回路エレメントの製造のための プロセスフローシートを示している。

第2 図は乾式エッチングを使用する改変され た工程段階を示している。 ができるならば集積回路チップの歩留りを上昇させて大なる効率のよさを与えそしてそのような物質の製造コストを減少させりることは明白である。

被近反射光により生ぜしめられる人為的欠陥を減少させる多数の試みがなされている。ととに参照として包含されている米国特許第4,102,683 号明細容はそのような試みの一つを論じている。その他の議論は「IEEE Transactions on Electron Devices]第28版第11号第1405~1410頁(1981)、「J.Applied Photographic Engineering」第7巻第184~186頁(1981)かよび「Rodak '80 Interface」1980年版第109~113 頁にみられる。

本発明者等は集秋回路のための改善された光石版印刷法、その中に使用するための改善された反射防止性物質やよびそのような物質を使用

– 8 **–**

本発明は低い表面(界面)エネルギーを有す る一般的有機溶媒の使用を可能ならしめるべく 修正されそしてウェーファー表面に強固に結合 した薄いそして一定したコーティングを生成し りる重合体構造物を使用している。適当な重合 体および共重合体は、低い表面エネルギーを有 する溶媒例えばアルコール、芳容族炭化水素、 ケトンおよびエステル経媒により可陪性のポリ アミン酸なよびその均等物である。 ポリアミン 酸氢合体および共复合体はトルエンジアミン (キシリルジアミンおよびその他のアリールジ アミン)、脂肪族ジアミンおよび脂肪族または 芳香族側鎖基を有する脂肪族または芳香族ジ無 水物の重合体でありうる。とれら重合体に関し てはコーテイングをウエーファーに定着させる 感ではないが故に、これら物質は例えば反射防

4.4'・オキシジアニリンとベンゾフエノンテトラカルボン酸ジ無水物シよびピロメリット酸ジ無水物の重合体を包含した反射防止コーテイングを生成させることは以前に試みられた。しかしながらこれら物質は満足すべき反射防止コーティングの生成においては有効ではなかつた。これらボリイミド前駆体に対する標準裕媒は大

-11-

全ウェーフアー表面をコーテイングかよび平面 化させる。本発明の反射防止層におけるその他 の改良点は層中の水落性成分の任意的な包含で ある。これら成分は例えばポリピニルピロリジ ノンかよび相当する貮合体である。水溶性成分 は焼付け条件例えば温度の変動により導入され る反射防止層の除去速度の変動を軽減する。

本発明の新規な物質はまた反射層中への改善された染料化合物をも包含しりる。特に染料クルクミン(C.I.低 75300)または相当する誘導体がよびその組合せ物の反射防止コーティングの吸収性能を改善させる。これらかよび関連する染料はオーバーレイホトレジストを通常露光せしめるスペクトル域(436、405 μm)に強く吸収しそしてこれは染料のヒドロキシル基の故に一般に使用されるアルカリ性ホトレジスト現像液で除去すること

なる製面エネルギーを有しており、そして小さ な凹部中には入つていかず、その結果集積回路 の多くの部分が基材の形状変化の故にコーティ ングされずに残される。これらの以前に試みら れた物質に対して必要な伝統的務媒は高度に概 性の密媒例えばN-メチルピロリジノン、ジメ チルホルムアミドヤよびジメチルスルホキサイ ドであつた。前記のポリアミン酸の溶解に必要 とされるこれら啓媒は非常に高い袋面エネルギ 一を有しており、その結果集役回路チップに一 般的な小さな凹部または孵はコーテイングされ ない。そのような高い裏面エネルギーを有する とれら雨便に極性の飛媒を除外するかまたはそ の比率を大きく減少させそして低表面エネルギ 一溶媒例えばアルコール、芳香族炭化水素、ケ トンまたはエステル密媒に可密性の系を利用す るととによつて脅液の表面エネルギーは減少し、

- 1 2 -

ができる。との組合せは迅速なそして一貫した 像形成を可能ならしめる。コーテイング溶媒中 での染料の優れた預解性および染料の強い吸収 は非常に得いコーティングの使用を可能ならし める。他の染料を使用して試みられたコーティ ングは大なる映光保数を有していなかつた。す なわちそれらは染料1分子当り多くの光は吸収 せず、またはそれらは多くの染料に関して共通 の問題であるようにコーテイングに使用される 有機器鉄中に充分に可器性ではなかつた。染料 の限られた滑解性の故に、本質的にすべての反 射された光を吸収させるに充分なだけコーティ ングすることができず、そして例えば定常彼の ようなその効果がホトレジスト中にまだ存在し ていた。此に以前の染料・ベヒクル組合せは本 発明の場合のように像形成可能な層を生成させ ることに対して有効ではなかつた。像形成可能

本発明の反射防止コーティングはビクシン (べにの木抽出物)またはその他の相当する誘 導体例えばノルビクシンの反射防止層への任意 の添加により更に有効とすることができる。ク ルクミン誘導体のようにこれら染料はホトンジ

-15-

物質の第3の局)の使用が試みられた。ホトレジストをエッチングしそして完全にかまたはほとんど除去する2層使用系もまた試みられた。 この第2の方法においては、下にある平面化作用がホトレジストの同時的エッチングを阻止するに充分な程に迅速にはエッチングしない。

本発明の乾式エッチング可能な反射防止コーテイングはウエーフアーの装面を平面化させそしてホトレジストを通過した光を吸収する比較的厚い貫合体層である。中間のエッチング抵抗層は必要とされない。その理由は光吸収性平面化作用層はペターン形成されたホトレジスト層の有意な損失なしに乾式法で非常に迅速に除去されるからである。

この迅速エッチング反射防止層は前配染料をよび集合体を使用し うる。この 食合体としては 二酸化硫黄の共産合体例えばポリ体オペンチル ストの鍵光されるスペクトル領域で強く吸収する。これら染料はまたレジスト現像液により容易に除去されそしてこれら染料のカルボン像器 シよびその他の特性は焼付け温度の変化による 反射防止消の除去速度の変動を減少させる。

~ 1 6 -

スルホン)、ポリプテン・1-スルホン、ハロ ゲン化蛋合体やよび共用合体例えばポリ(ピニ リデンクロリド・ピニルアセテート)、ポリ(エ ピクロロヒドリン)、塩素化ポリエチレン、奥 素化 および 壌 泵 化ポリイソブチレン、ハロゲン 化アクリレートおよびメタクリレートおよび共 **敢合体、ポリアセタールおよびアセタール共産** 合体、およびα・燈換度合体例えばメチルメタ クリレートおよびメチルアクリロニトリル、お よび相当する進合体があげられる。染料は適当 な吸収能を有しそして乾式法により容易に除去 される任意の可裕性染料または染料組合せであ りどうる。例えばクマリンおよびその誘導体や よび相当するハロゲン化染料を使用できそして これはまた像形成可能な反射防止層を形成させ るのに有効である。乾式エッチング像形成性反 - 射防止コーテイングは歩留りを低下させそして

コストを上昇させるような余計な処理段階を加 えることなく、形状の制御に有意の進歩を加え る。本発明はホトレジスト材料をよび装置と相 容できる。

本発明を既知の基材コーティング技術例えば --- 19--

れ以外のことは当技術分野に既知のようにして 実施することができる。フィルムは標準ホトレ ジストクリーンアップ法により除去することが できる。

本発明は以下の実施例を参照して更に理解されるがこれらは実施された多数の実験から説明の目的で選択包含されているものである。本発明により製造された像形成したウェーファーは常法により電子類微鏡下で検査された。この検査は反射光により生ぜしめられた定常波効果が除去されていることを示した。

例 1

次の反射防止コーティング処方すなわち
ポリ(プテンスルホン) 8.0 0 重量%
クマリン5 0 4 (エクサイトン社製品) 1.0 0 重量%
シクロペンタノン溶媒 費 量
を使用して標準スピンコーティング法によつて

スピニング包含する方法で使用して約500~ 40,000オングストロームのフイルム牌さを生 成させることができる。フィルムは例えば約 70℃~200℃の存在する架機回路工程と相容性 の温度で幾付けることができる。焼付けられた フィルムは当技術分野には既知のようにしてホ トレジストでコーテイングしそして焼付ること ができる。ホトレジスト厚さはそのプロセスに より投水されるものでありりる。これらの間を 次いで既知の根京された波長の光に第光させる。 フィルムは例えば約5秒~5分の間ホトレジス ト現像被を但用して同時に現像することができ る。あるいはホトレジストを現像させそして下 にあるフィルムを短時間プラズマエッチングサ イクルで例えば酸菜プラズマ中でまたは約5秒 ~5分の間のその他の模準プラズマ法で除去す ることができる。条積回路エレメント工程のそ

3 インチアルミニウム・シリコンウエーフアー に反射防止コーテイングを 2.0 μの平均厚さに コーティングした。とのコーティングしたウエ ーファーを140℃で60分間無付けしてコー ティングを硬化させた。とのコーティングされ たウェーファーを冷却させ、そしてスピンコー ティングによつてホトレジスト(シップレー AZ 1370)でコーティングした。このホトレジ ストを95℃で30分飾付けるととによつて使 化させた。製造されたウエーファーをテスト解 像パターンおよびコピルト (Cobilt)密着プリン ターを使用して像形成させた。像形成せしめら れたウエーファーを20秒間シップレー(Shipley) MF 312現像裝置を使用して浸資現像させた。 鮮光ホトレジストは現像液により除去されそし てシャープなきれいな画像を生成した。反射防 止層を改成プラズマ(0.2トル、100ワント、

- 20 -

- 2 E -

特閲昭59-93448 (ア)

2 0 秒)により除去した。一方未露光ホトレジストはその厚さをほとんど減少することなく残留した。アルミニウム基材中に面像をエッチングさせて集積回路暦のシャープなパターンを生成させそして残存するホトレジストかよび反射防止コーティングを除去せしめた。

例 2

次の反射防止コーティング処方すなわちポリ(プテンスルホン) 6.00重量% ハロゲン化染料クマリン540A 1.00重量% シクロペンタノン路媒 残 部

を使用して標準スピンコーテイング法によつて 3 インチアルミニウム・シリコンウエーファー に反射防止コーティングを 1.5 ×の平均厚さに コーティングした。 このコーティングしたウエ ーファーを 1 4 0 でで 6 0 分間焼付けしてコー ティングを硬化させた。 このコーティングされ

- a a -

せしめた。

例 3

次の反射防止コーティング処方すなわち ポリアミン酸(オキシアリリンおよび 4.4% ピロメリット酸ジ無水物)

クルクミン 3.5 6% ピクシン 0.4 5% スダンオレンジ G (後配溶媒中溶液) 0.4 5% シクロヘキサノン/ B - メチル・2 - 残 部 ピロリドン(2:1)

を使用して標準スピンコーテイング法によつて
3 インチアルミニウム・シリコンウエーフアー
に反射防止コーティングを 2000オングストロームの平均厚さでコーティングした。 このコーティングしたウエーファーを 1 4 8 ℃で3 0 分 間 がけてコーティングを 硬化させた。 このコーティングで コーティングによつてホトレジスト

たウエーファーを冷却させそしてスピンコーテ イングによつてホトレジスト(シップレー A2 1378) でコーテイングした。このホトレジス トを95℃で30分幾付けて硬化させた。製造 されたウエーファーをテスト解像パターンおよ びコビルト密磨プリンターを使用して像形成さ せた。像形成せしめられたウエーファーを20 秒間 シップ レー AZ 350 現像 装 尳 を 使 用 して 浸 **潰現像させた。解光ホトレジストは現像液によ** り除去されそしてシャープなきれいな画像を生 成した。反射防止層を酸紫プラズマ(0.2トル、 100ワット、20秒)により除去した。一方 未露光ホトレジストはその厚さをほとんど減少 することなく残留した。アルミニウム基材中に 面像をエッチングして集積回路層のシャープな パターンを生成させ、そして次いて残存するホ トレジストおよび反射防止コーテイングを除去

- a 4 -

例 4

次の反射防止コーティング処方すなわち

- 2 5 -

特開昭59-93448 (日)

ポリアミン酸(1.6 - ジアミノヘキサン 5% およびペングフエノンテトラカルポン酸 ジ紙水物)

 クルクミン
 3.5 6 %

 ピクシン
 0.4 5 %

 スダンオレンジ G
 0.4 5 %

シクロへキサノン/N-メチル-2-ピ 残 部 ロリドン

を使用して標準スピンコーテイング法によつて
3 インチシリコンウエーフアーに反射防止中
テイングを1800オングストロームの平均厚ウ
にコーティングした。このコーティングけてコーカー
エーフアーを148でで30分間焼付ングンコーティングを検却とした。このホーレジストにシップレー
AZ 1370)でコーティングした。このホトレジストを90でで30分的付けで硬化させた。製

-27-

現像および画像形成されたウエーファーをアルミニウム中までエッチングして集積回路層の

造されたウエーファーをテスト無像パターンおよびコピルト幣粉プリンターを使用して像形成させた。像形成さしめられたウエーファーを30秒間シップレー MF 312現像装置を使用して設め現像した。像形成せしめられたホトレジストおよび反射防止機を現像被により除去しそしてシャープなきれいな跡像を生成させた。

例 5

次の反射防止コーティング処方すなわち

ポリアミン酸(オキシアニリンおよび 4.7% ピロメリツト酸ジ無水物)

クルクミン 5.3%

ボリピニルピロリドン(後記落媒中) 1 %

シクロヘキサノン/N-メチル-2- 残 部 ピロリドン(2:1)

を使用して領準スピンコーテイング法によつて 3 インチアルミニウム - シリコンウエーフアー

-28-

に反射防止コーテイングを 5000オングストロ

シャープなパターンを生成させ、そして幾存するホトレジストおよび反射防止コーテイングを 除去した。

例 6

次の反射防止コーティング処方すなわち

ポリアミン酸(2.4 - ジアミノトルエン/ 5% ペンプフエノンテトラカルボン酸ジ無水物)

クルクミン
ビクシン
スダンオレンジロ
(後記巻媒中溶液)
0.45%
0.45%

シクロヘキサノン/N-メチル-2-ピロ 残 部 リドン(2:1)

を使用して機準スピンコーテイング法で3インチアルミニウム・シリコンウエーファーに反射 防止コーティングを2000オングストロームの 平均摩さにコーティングした。とのコーティングレたウエーファーを160で30分間焼付 けてコーティングを硬化させた。このコーティ

-30-

特開昭59-93448 (9)

ングされたウェーファーを冷却させそしてスピンコーテイングによつてホトレジスト(シップレー AZ 1370)をコーティングした。 このホトレジストを90℃で30分焼付けて硬化させた。 製造されたウェーアーをテスト解像パターを使用してからないたの、像形成されたウェーファーを13秒間シップレーMF312現像装置を使用して含砂塊した。 像形成せしめられたホトレジストを現像した。 像形成せしめられたホトレジストンで反射防止腐を現像を生成した。

現像された像形成ウェーフアーをアルミニウム中までエッチングさせて集積回路層のシャープなパターンを生成させそして残存するホトレジストおよび反射防止コーティングを除去した。 例 7

次の皮射防止コーティング処方すなわち

- 3 1 -

断治プリンターを使用して像形成せしめた。像形成されたウエーファーを20秒間シップレーMF512現像装置を使用して含浸現像した。像形成されたホトレジストおよび反射防止腊を現像液により除去しそしてシャープなきれいな画像を生成せしめた。

本明細なに開示された本発明の変形を本発明の精神から逸脱することをしになしりることを 当業者は理解するであろう。本発明は本明細書 に開示された具体例により限定されるものでは ない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は像形成可能な反射防止コーティングを使用する集積回路エレメントの製造のためのプロセスフローシートであり、そして第2図は乾式エッチングを使用する改変された工程段階を示すフローシートである。

ポリアミン的(2.4 - ジアミノトルエンギ 5 % よびペンゾフエノンテトラカルボン散ジ無 セサン

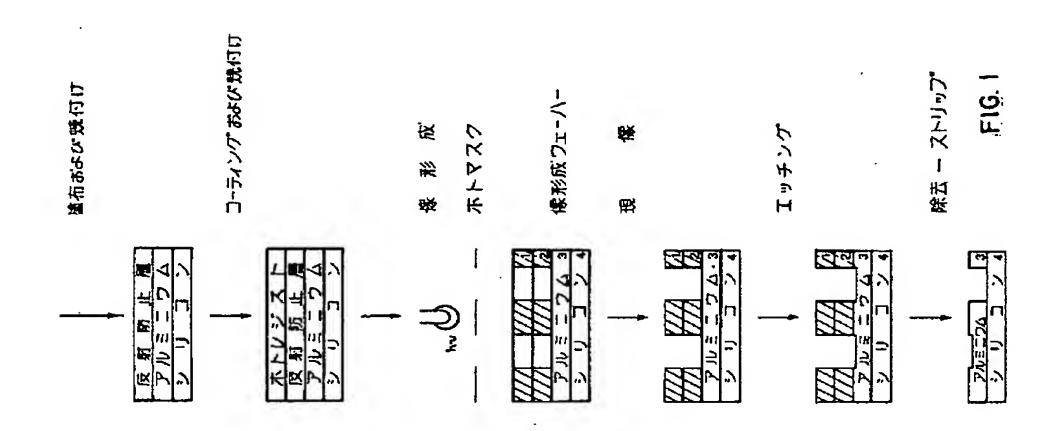
ピクシン 0.45%

スダンオレンジ ほ 0.45%

シクロヘキサノン/ドーメチル・2-ピロ 残 部リドン(2:1)

を使用して標準スピンコーテイング法で3イン
チンリコンウェーフアーに反射防止コーティン
グを2000オングストロームの平均降ウエーフ
テイングした。この30分けでコーティング
アーを165でで30分間焼イング
ナイを17でです。このカーティング
レンコーを冷却させた。このオーフ
にコーティング
にコーティング
にコーティング
にコーティング
にコーティング
にコーティング
にコーティング
にコーティング
にコーティング
にコーティンが
のホトレジスト
にコーティンが
のオーン
にアフーをテスト
解像パターン
などで
ファーをテスト

-32-



第1頁の続き ⑫発 明 者

スマリー・プンヤクムリアード アメリカ合衆国ミズーリ州(65 401) ローラ・ナゴガミテラス2 41

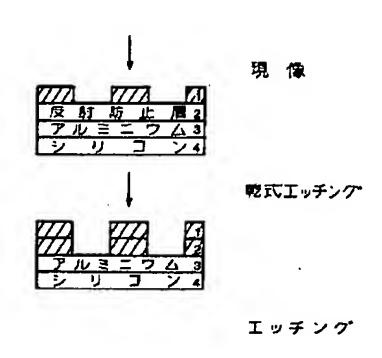


FIG. 2